

SINTESIS SENYAWA KALSIUM FOSFAT DENGAN TEKNIK PRESIPITASI *SINGLE DROP*

I. P. Ramadhani*, S. T. Wahyudi*, S. U. Dewi

Bagian Biofisika, Departemen Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Institut Pertanian Bogor, Kampus IPB Dramaga-Bogor

*e-mail: stwahyudi@ipb.ac.id

ABSTRACT

The high damage of bone triggers a variety of research about bone biomaterial. So far, compliance for this needed done import materials. The material which used for bone biomaterial is calcium phosphate. In this research used synthesis of calcium phosphate. Synthesis of calcium phosphate performed using precipitation method single drop and wise drop at room temperature with sintering temperature 900°C, temperature 70°C with sintering time variation (110°C, 300°C, 600°C, and 900°C). Results obtained from sintering are fluffy white powder. Result from x-ray diffraction characteristic for all sample with temperature sintering 900°C show the phase formed is calcium pyrophosphate and other phase from calcium phosphate that is hydroxyapatite, tricalcium phosphate, octacalcium phosphate, carbonate apatite type-A and carbonated apatite type-B. The longer stirring time is so the phase of calcium pyrophosphate formed the less. Reaction temperature is very effect in formation of phase calcium pyrophosphate, because calcium pyrophosphate which the resulting in room temperature is more than in temperature 70°C. Beside that precursor compound that has not reacted in temperature 70°C less from room temperature, this is because precursor compound is faster when heated. In sintering variation temperature 110°C and 300°C the precursor formed is more and the best sintering temperature is 900°C.

Keywords: calcium pyrophosphate, hydroxyapatite, sintering, single drop, wise drop

ABSTRAK

Tingginya kerusakan tulang memicu adanya berbagai penelitian mengenai biomaterial tulang. Sejauh ini, pemenuhan akan kebutuhan ini dilakukan dengan bahan-bahan impor. Bahan yang digunakan untuk biomaterial tulang adalah kalsium fosfat. Pada penelitian ini dilakukan sintesis kalsium fosfat. Sintesis kalsium fosfat dilakukan dengan menggunakan metode presipitasi single drop dan wise drop pada suhu ruang dengan suhu sintering 900°C, pada suhu 70°C dengan suhu sintering 900°C dan metode single drop pada suhu 70°C dengan variasi sintering (110°C, 300°C, 600°C, 900°C). Hasil yang diperoleh dari sintering berupa serbuk putih halus. Hasil dari karakterisasi x-ray diffraction untuk semua sampel hasil sintering 900°C menunjukkan fase yang terbentuk adalah calcium pyrophosphate dan fase kalsium fosfat lainnya yaitu hydroxyapatite, tricalcium phosphate, octacalcium phosphate, carbonate apatite type-A dan carbonate apatite type-B. Semakin lama waktu stirring maka fase calcium pyrophosphate yang terbentuk semakin sedikit. Suhu reaksi sangat berpengaruh dalam terbentuknya fase calcium pyrophosphate, karena calcium pyrophosphate yang dihasilkan pada suhu ruang lebih banyak dari suhu 70°C. Namun senyawa prekursor yang belum bereaksi pada suhu 70°C lebih

sedikit dari suhu ruang, hal ini dikarenakan senyawa prekursor lebih cepat bereaksi bila dipanaskan. Pada variasi suhu sintering 110°C dan 300°C prekursor yang terbentuk masih banyak dan suhu sintering yang paling bagus adalah 900°C.

Kata kunci: calcium pyrophosphate, hidroksiapatit, sintering, single drop, wise drop

PENDAHULUAN

Tingginya kerusakan tulang memicu adanya berbagai penelitian mengenai biomaterial tulang. Sejauh ini, pemenuhan akan kebutuhan ini dilakukan dengan bahan-bahan impor. Biomaterial adalah suatu material alami maupun buatan (sintetis) yang dapat diimplantasikan ke dalam sistem atau jaringan hidup sebagai pengganti fungsi jaringan yang mengalami kerusakan. Material ini harus bersifat biokompatibel dengan tubuh manusia. Saat ini, biomaterial yang banyak dikembangkan adalah biomaterial substitusi tulang¹. Tulang merupakan jaringan keras dari tubuh manusia selain gigi. Tulang merupakan organ biologi dinamik yang tersusun oleh sel aktif metabolisme yang terintegrasi ke dalam rangka yang kaku.²

Secara umum penyusun dasar komponen anorganik dalam jaringan keras khususnya tulang adalah kalsium fosfat. Kalsium fosfat terdapat dalam dua bentuk yaitu fase amorf dan fase kristal. Senyawa kalsium fosfat kristal sintesis mempunyai 4 fase yaitu CaHPO_4 (*dicalcium phosphate dehydrate/DCPD*), $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$ (*octacalcium phosphate/OCP*), $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (*tricalcium phosphate/TCP*), dan $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (*hydroxyapatite/HA*). *Hydroxyapatite* merupakan kristal paling stabil dibandingkan 3 fase lainnya.³

Biomaterial pengganti tulang pada umumnya berasal dari senyawa kalsium fosfat diantaranya *Hydroxyapatite* ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) dan *tricalcium phosphate* ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) karena kedua material ini memiliki komposisi kimia yang mendekati dengan komponen-komponen yang terdapat di dalam tulang. *Hydroxyapatite* (HA) merupakan senyawa kalsium fosfat yang paling stabil, tetapi tingkat kelarutannya paling rendah jika dibandingkan dengan *tricalcium phosphate* (TCP). Salah satu *polymorph* TCP yang banyak digunakan untuk rekonstruksi tulang yaitu β -TCP karena memiliki tingkat biodegradasi yang sesuai dengan laju pertumbuhan tulang dan memiliki sifat *osteoconductive*.⁴

Pada penelitian ini dilakukan pembuatan kalsium fosfat dengan metode presipitasi secara *single drop* dan sebagai kontrolnya digunakan *wise drop* yang telah biasa dilakukan di Lab Biofisika IPB. Metode *single drop*, mencampurkan langsung larutan kimia sedangkan *wise drop* mencampurkan larutan kimia tetes demi tetes. Bahan yang digunakan pada penelitian ini, adalah larutan kalsium klorida (CaCl_2) dan dinatrium hidrogen fosfat (Na_2HPO_4). Serbuk putih yang dihasilkan dianalisis menggunakan *x-ray diffraction* (XRD) untuk mengidentifikasi kristal kalsium fosfat, parameter kisi dan ukuran kristal.

EKSPERIMENTAL

Alat dan Bahan

Alat yang digunakan pada penelitian ini ialah peralatan preparasi, neraca analitik, labu ukur 100 ml, labu ukur 500 ml, *hotplate*, kertas saring, corong, *crucible*, alat *furnace* dengan merk lambertthem dan alat karakterisasi XRD merk Shimadzu tipe XRD-6000. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah CaCl_2 Merck kGaA dengan No. Produk 1.06580.0500, Na_2HPO_4 Merck kGaA dengan No. Produk 1.02382.0500, *aluminium foil* dan aquades.

Pembuatan kalsium fosfat pada suhu ruang

Sintesis kalsium fosfat pada suhu ruang menggunakan metode *single drop* dan *wise drop*. Sintesis kalsium fosfat diawali dengan pembuatan larutan 0,5M CaCl_2 dan 0,3M Na_2HPO_4 . Pada metode *single drop* kedua larutan tersebut dicampurkan langsung ke dalam labu erlenmeyer dan di-*stirring* dengan menggunakan variasi waktu 3 jam, 6 jam, 12 jam, 18 jam, dan 24 jam. Sintesis kalsium fosfat dengan menggunakan metode *wise drop* dilakukan dengan cara meneteskan larutan 0,5M CaCl_2 secara perlahan ke dalam larutan 0,3M Na_2HPO_4 sambil dilakukan *stirring* selama 90 menit. Setelah kedua larutan tersebut tercampur, *stirring* dilanjutkan selama 1 jam. Kemudian larutan di-*aging* selama 12 jam dan disaring menggunakan kertas saring. Selanjutnya adalah proses pengeringan dengan menggunakan *furnace* pada suhu 110°C dengan waktu penahanan 5 jam dan proses *sintering* pada suhu 900°C dengan waktu penahanan 5 jam. Sampel yang telah di-*sintering* ditimbang dan sampel siap untuk dikarakterisasi.

Pembuatan kalsium fosfat pada suhu 70°C

Larutan 0,5 M CaCl_2 dan 0,3 M Na_2HPO_4 yang telah dibuat dengan metode *single drop* dicampurkan secara langsung. Larutan CaCl_2 dipanaskan dengan menggunakan *hotplate* pada suhu 70°C selama 1 jam dan dicampurkan dengan larutan Na_2HPO_4 secara langsung dan di-*stirring* selama 3 jam menggunakan *hotplate* pada suhu 70°C . Pada *wise drop* dengan cara meneteskan larutan 0,5M CaCl_2 ke dalam larutan 0,3M Na_2HPO_4 . Larutan CaCl_2 dipanaskan dengan menggunakan *hotplate* pada suhu 70°C selama 1 jam dan dicampurkan dengan larutan Na_2HPO_4 dengan cara diteteskan. Setelah selesai diteteskan larutan di-*stirring* selama 1 jam. Larutan di-*aging* selama 12 jam dan disaring menggunakan kertas saring. Selanjutnya adalah proses pengeringan dengan menggunakan *furnace* pada suhu 110°C dengan waktu penahanan 5 jam dan proses *sintering* pada suhu 900°C dengan waktu penahanan 5 jam. Timbang massa sampel yang sudah di-*sintering* dan sampel siap untuk dikarakterisasi.

Tabel 1 Penamaan kode sampel kalsium fosfat

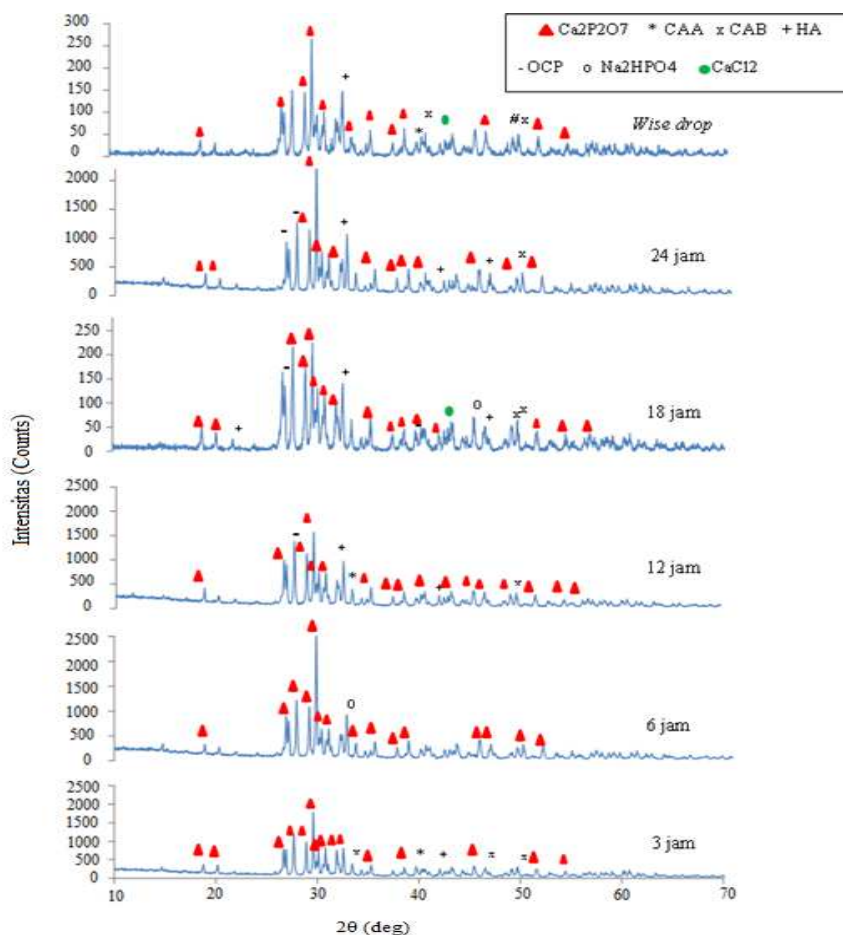
Kode sampel	Nama sampel
KF_SR(3)	Kalsium Fosfat metode <i>single drop</i> variasi <i>stirring</i> 3 jam pada suhu ruang
KF_SR(6)	Kalsium Fosfat metode <i>single drop</i> variasi <i>stirring</i> 6 jam pada suhu ruang
KF_SR(12)	Kalsium Fosfat metode <i>single drop</i> variasi <i>stirring</i> 12 jam pada suhu ruang
KF_SR(18)	Kalsium Fosfat metode <i>single drop</i> variasi <i>stirring</i> 18 jam pada suhu ruang
KF_SR(24)	Kalsium Fosfat metode <i>single drop</i> variasi <i>stirring</i> 24 jam pada suhu ruang
KF_WR	Kalsium Fosfat metode <i>wise drop</i> variasi <i>stirring</i> pada suhu ruang
KF_s70	Kalsium Fosfat metode <i>single drop</i> variasi <i>stirring</i> pada suhu 70°C
KF_W70	Kalsium Fosfat metode <i>wise drop</i> variasi <i>stirring</i> pada suhu 70°C
KF_s70(110)	Kalsium Fosfat metode <i>single drop</i> variasi <i>stirring</i> pada suhu 70°C suhu <i>sintering</i> 110
KF_s70(300)	Kalsium Fosfat metode <i>single drop</i> variasi <i>stirring</i> pada suhu 70°C suhu <i>sintering</i> 300
KF_s70(600)	Kalsium Fosfat metode <i>single drop</i> variasi <i>stirring</i> pada suhu 70°C suhu <i>sintering</i> 600
KF_s70(900)	Kalsium Fosfat metode <i>single drop</i> variasi <i>stirring</i> pada suhu 70°C suhu <i>sintering</i> 900

Pembuatan kalsium fosfat metode *single drop* suhu 70°C dengan variasi *sintering*

Larutan 0,5M CaCl_2 dan 0,3M Na_2HPO_4 yang telah dibuat dengan metode *single drop* dicampurkan secara langsung. Larutan CaCl_2 dipanaskan dengan menggunakan *hotplate* pada suhu 70°C selama 1 jam dan dicampurkan dengan larutan Na_2HPO_4 secara langsung dan di *stirring* selama 3 jam menggunakan *hotplate* pada suhu 70°C. Larutan di-*aging* selama 12 jam dan disaring menggunakan kertas saring. Selanjutnya adalah proses pengeringan dengan menggunakan *furnace* pada suhu 110°C dengan waktu penahanan 5 jam dan proses *sintering* pada suhu 300°C, 600°C, dan 900°C dengan waktu penahanan masing-masing 5 jam. Timbang massa sampel yang sudah di-*sintering* dan sampel siap untuk dikarakterisasi. Penamaan sampel menggunakan kode yang dapat dilihat pada Tabel 1.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil karakterisasi XRD pada semua sampel dengan presipitasi pada suhu ruang (Gambar 1) baik secara *single drop* maupun *wise drop* menunjukkan bahwa fase yang paling dominan terbentuk adalah fase *calcium pyrophosphate* namun terdapat fase lain dari kalsium fosfat yaitu *hydroxyapatite*, *octacalcium phosphate*, *carbonate apatite type-A* dan *carbonate apatite type-B*. Pada suhu ruang ini masih terdapat senyawa pembentuknya. Hal ini menunjukkan bahwa pada proses pereaksian belum semua prekursor bereaksi sempurna. Komposisi masing-masing senyawa berbeda untuk setiap sampel. Komposisi senyawa yang dihasilkan dari sintesis senyawa kalsium fosfat dapat dilihat pada Tabel 2. Dari Tabel 2 dapat terlihat bahwa lamanya waktu *stirring* tidak terlalu berpengaruh dalam proses terbentuknya fase *calcium pyrophosphate*.



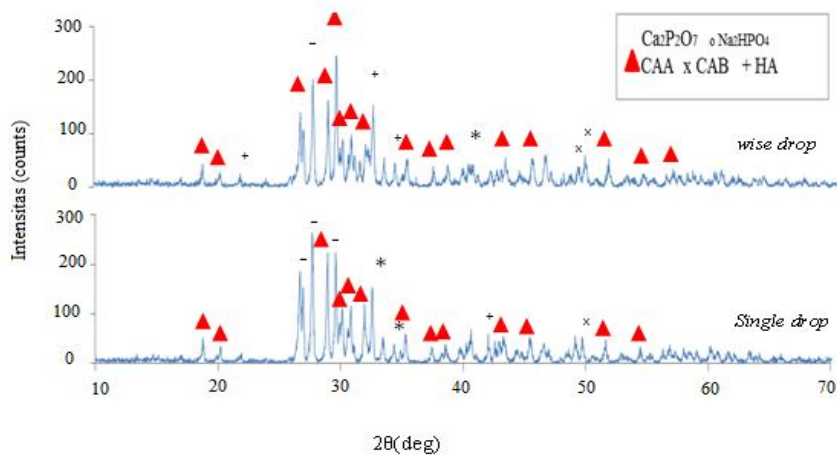
Gambar 1 Hasil XRD sampel dengan metode *single drop* dan *wise drop* pada suhu ruang yang di-sintering 900°C

Selain pada suhu ruang dilakukan juga proses presipitasi pada suhu 70°C. Pada suhu ini pun fase yang diperoleh paling dominan terbentuk adalah fase *calcium pyrophosphate* namun terdapat fase lain dari kalsium fosfat yaitu *hydroxyapatite*, *tricalcium phosphate*, *octacalcium phosphate*, *carbonate apatite type-A* dan *carbonate apatite type-B*.

Komposisi senyawa yang dihasilkan dari sintesis senyawa kalsium fosfat dapat dilihat pada Tabel 3. Dari Tabel 3 dapat terlihat bahwa pada metode *wise drop* lebih banyak menghasilkan fase *calcium pyrophosphate* dan fase lain dari kalsium fosfat yaitu *hydroxyapatite* dan *tricalcium phosphate*, disamping itu senyawa prekursoranya berkurang. Hal ini menunjukkan pada suhu 70°C senyawa prekursorakan lebih cepat bereaksi. Pengaruh kenaikan suhu pada kelarutan zat berbeda-beda antara yang satu dengan yang lainnya. Tetapi pada umumnya kelarutan zat padat dalam cairan bertambah dengan naiknya suhu, karena kebanyakan proses pembentuka larutan bersifat endoterm.¹⁸

Tabel 2 Komposisi senyawa yang dihasilkan dari sintesis kalsium fosfat suhu ruang

No	Kode sampel	Komposisi (%)							
		Ca2P2O7	HA	TCP	OCP	Na2HPO4	CaCl2	CAA	CAB
1	KF_SR(3)	77,39	6,02	3,15	-	2,64	-	1,89	8,92
2	KF_SR(6)	78,54	3,72	5,75	-	10,16	1,83	-	-
3	KF_SR(12)	61,89	9,7	4,45	12,61	1,95	2,09	3,01	4,3
4	KF_SR(18)	58,71	10,33	5,66	7,82	8,97	3,25	-	5,26
5	KF_SR(24)	58,56	10,29	1,06	18,72	4,47	3,96	-	2,94
6	KF_WR	55,06	11,09	11,92	6,72	3,12	4,66	-	6,01

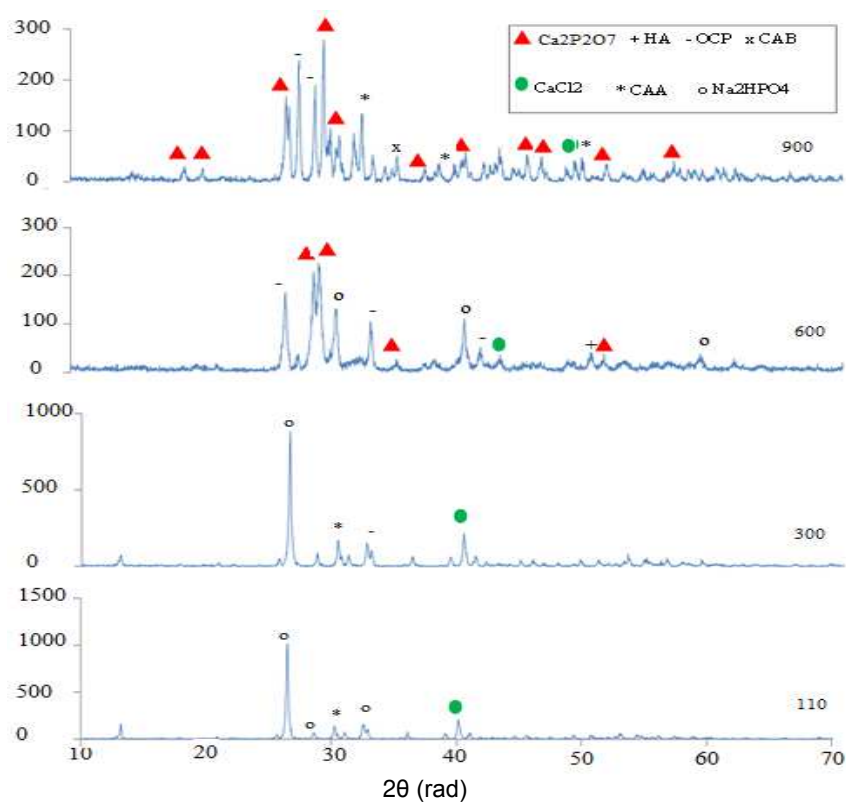


Gambar 2 Hasil XRD sampel dengan metode *single drop* dan *wise drop* pada suhu 70°C yang di-*sintering* 900°

Tabel 3 Komposisi senyawa yang dihasilkan dari sintesis kalsium fosfat

No	Kode sampel	%							
		Ca2P2O7	HA	TCP	OCP	Na2HPO4	CaCl2	CAA	CAB
1	KF_s70	44,46	5,86	2,31	26,35	7,21	0,21	9,61	3,99
2	KF_W70	53,2	20,84	5,43	10,31	3,3	-	3,04	3,88

Pengaruh kenaikan suhu pada kelarutan zat berbeda-beda antara yang satu dengan yang lainnya. Tetapi pada umumnya kelarutan zat padat dalam cairan bertambah dengan naiknya suhu, karena kebanyakan proses pembentukan larutan bersifat endoterm⁵. Pengaruh suhu sintering diamati dengan melakukan sintering secara bertahap mulai dari suhu 110°C-900°C. Hasil yang diperoleh dengan meningkatnya suhu sintering menunjukkan semakin banyaknya senyawa kalsium fosfat yang dihasilkan dan senyawa prekursor fosfat semakin berkurang. Pada suhu 110°C sampel didominasi oleh prekursor fosfat.



Gambar 3 Hasil XRD sampel dengan metode single drop pada suhu 70°C yang dengan variasi suhu sintering.

Komposisi senyawa yang dihasilkan dari sintesis senyawa kalsium fosfat dapat dilihat pada Tabel 4. Dari Tabel 4 dapat terlihat bahwa suhu *sintering* sangat berpengaruh karena pada saat *sintering* suhu 110°C senyawa prekursor masih belum bereaksi sedangkan pada saat *sintering* suhu 900°C senyawa prekursor sudah bereaksi dan membentuk fase *hydroxyapatite*, *tricalcium phosphate* dan *octacalcium phosphate*. Disamping itu fase *calcium pyrophosphate* yang terbentuk lebih banyak.

Tabel 4 Komposisi senyawa yang dihasilkan dari sintesis kalsium fosfat

No	Kode sampel	%						
		Ca2P2O7	HA	TCP	OCP	Na2HPO4	CaCl2	CAA CAB
1	KF_s70(110)	-	5,61	-	-	72,96	10,72	- 1,9
2	KF_s70(300)	-	14,28	-	8,79	49,72	15,61	11,6 -
3	KF_s70(600)	8,33	4,98	-	23,28	22,73	40,68	- -
4	KF_s70(900)	36,84	2,41	0,93	23,47	1,01	18,41	11,36 5,57

Pengukuran derajat kristalinitas dapat diperoleh langsung dari program karakterisasi XRD. Hasil pengukuran derajat kristalinitas dapat dilihat pada Tabel 5. Pada Tabel 5 derajat kristalinitas yang paling tinggi terdapat pada sampel KF_S70(900)hal ini menunjukkan bahwa pada suhu sintering 900°C kristal yang terbentuk lebih banyak bila dibandingkan dengan suhu sintering lainnya, karena semakin besar suhu *sintering* maka kristal yang terbentuk akan semakin banyak sehingga proses *sintering* akan berpengaruh cukup besar dalam proses pembentukan fase kristal suatu bahan.⁶

Tabel 5 Hasil pengukuran derajat kristalinitas pada suhu 70°C dengan variasi sintering

Kode sampel	Derajat kristalinitas
KF_S70(110)	77,53
KF_S70(300)	87,86
KF_S70(600)	67,12
KF_S70(900)	92,12

SIMPULAN

Sintesis senyawa kalsium fosfat dengan menggunakan metode *single drop* telah dilakukan dan hasil yang diperoleh membentuk fase kalsium fosfat yaitu *hydroxyapatite*, *tricalcium phosphate* dan *octacalcium phosphate* sama dengan hasil dari metode *wise drop* namun komposisi yang dihasilkan berbeda. Hasil difraktogramX-Ray antara single drop pada suhu ruang dan suhu 70°C menunjukkan tidak adanya perbedaan yang signifikan. Pada suhu 70°C senyawa prekursornya semakin bereaksi dan bertransformasi menjadi *hydroxyapatite*, *tricalcium phosphate* dan *octacalcium phosphate*.

Hasil yang berbeda ditunjukkan pada hasil variasi *sintering* yang berbeda pada suhu yang berbeda. Pada suhu 110°C dan 300°C senyawa prekursor yang terbentuk masih belum bereaksi, sedangkan pada suhu 600°C dan 900°C senyawa prekursornya telah bereaksi dan bertransformasi menjadi *calcium pyrophosphate*, *hydroxyapatite*, *tricalcium phosphate* dan *octacalcium phosphate*. Namun yang paling dominan adalah fase *calcium pyrophosphate*. *Sintering* terbaik untuk *single drop* dan *wise drop* dilakukan pada suhu 900°C. Proses *sintering* akan berpengaruh cukup besar dalam pembentukan fase kristal suatu bahan.

Parameter kisi yang dihasilkan dari seluruh sampel mencapai nilai diatas 90% baik disintesis dengan *single drop* maupun *wise drop*. Pada sampel kalsium fosfat pada suhu ruang dengan variasi *stirring* 6 jam mempunyai ketepatan paling tinggi sebesar 99,92% dan 99,98%.

DAFTAR PUSTAKA

1. Teixeira S et al. *Physical Characterization of hydroxyapatite Porous Scaffolds for Tissue Engineering*, Material Science and Engineering C, doi:10.1016/j.msec.2008.09.052, hal. 1.
2. Kalfas, Ian H. Principles of bone healing. *Neurosurg Focus* 2001; 10.
3. Elliott JC. *The Problem of Composition and Structure of the Mineral Component of The Hard Tissues*; 1973.
4. Krishna DSR, A Siddharthan, SK Seshadri, TSS Kumar. A Novel Route for Synthesis of Nanocrystalline Hydroxyapatite from Eggshell Waste. *Material Medicine* 2007; 18:1735-1743.
5. James RC. Introduction to X-Ray Powder Diffraction. 2007
6. Yazid E. *Kimia Fisika untuk Paramedis*. Penerbit ANDI: Yogyakarta; 2005